

各種共存物質存在下における β -カロチンの酸化速度論に関する研究

著者	高橋 厚
号	2827
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/10097/8100

	たか はし あつし
氏 名	高 橋 厚
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	各種共存物質存在下における β -カロチンの酸化速度論に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 米本 年邦
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 米本 年邦 東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 松本 繁

論文内容要旨

β -カロチンは、老化の促進因子の1つとされている活性酸素の消去能を有するため、食品添加物として積極的に摂取することが注目されている。しかし、カロチンは容易に酸化され、疾病予防の生理活性を失ってしまう可能性があるため、これを食品添加物として利用するためには、製造・保存段階での酸化防止が重要となる。現在、この酸化防止法の1つとして、 α -トコフェロールなどの抗酸化剤を添加する方法が用いられているが、その添加条件の決定は、試行錯誤的に行われているにすぎない。また、脂溶性であるカロチンは、実際に食品に添加される場合、脂質溶媒に溶かした形で多く用いられる。しかし、脂質も酸化するため、脂質・抗酸化剤が共存する実用系でのカロチンの酸化は、カロチンの自動酸化、脂質とカロチンの共酸化、抗酸化剤による酸化抑制が併発する複雑な反応機構で進行すると考えられる。

本研究では、実用系でのカロチンの酸化反応機構を実験と理論の両面から解明すると共に、カロチン酸化速度を定量的に表現可能な速度論モデルを構築することを目的とする。

第1章 緒論

食品添加物としてのカロチンの酸化防止において、適切な抗酸化剤の添加条件を決定するためには、実用系でのカロチンの酸化機構を解明し、その酸化挙動を定量的に表現できる速度論モデルを構築することが有効である。本章では、カロチンの酸化防止の重要性と酸化防止を効果的に行うための方法、そしてカロチンの酸化速度論に関する研究の現状について述べるとともに、本研究の目的を述べた。

第2章 不活性有機溶媒中における β -カロチンの酸化速度論

これまでのカロチンの酸化に関する研究では、大半が反応時間短縮などのために開始剤を添加した条件下で酸化実験を行っている。しかし、このような強制的に酸化を開始させた系の酸化挙動は実用系とは異なると考えられる。また、構築されている速度論モデルも酸化速度がカロチン濃度の一次に比例するなどとした極度に簡略化された logistic 式がほとんどであり、このようなモデルは強制的に酸化を開始させた系などの特定の条件にしか適用することができない。

本章では、 β -カロチンの自動酸化実験を、不活性な n -デカン溶媒中、種々の温度、供給ガス中の酸素濃度条

件下で行った。そして、カロチン濃度がどの条件下でも最初緩やかに減少する誘導期を経た後、濃度の減少が徐々に加速し最後は減速するというシグモイド型となること、また、温度、供給ガス中の酸素濃度の増加に伴い、カロチン酸化速度が大きくなることを明らかにした。得られた実験結果に基づいて反応機構を検討することにより、炭化水素のラジカル連鎖反応機構に加え、過酸化物の分解による二次的な開始反応、共鳴安定化したカロチンの炭素中心ラジカルが寄与する反応を新たに考慮したカロチンの自動酸化速度論モデルを構築した。本モデルは、実験で得られた誘導期を始めとするシグモイド型の自動酸化挙動ならびに酸化速度に及ぼす温度、酸素濃度の影響を表現することができた。また、本モデルにより、異なる有機溶媒中、低温条件下での長期間に亘る既往の酸化実験データをシミュレートすることができた。

第3章 脂質溶媒中における β -カロチンの共酸化速度論

β -カロチンは脂溶性であることから、実際に食品に添加される場合には脂質などの溶媒に溶かした形で用いられることが多い。この溶媒である脂質もカロチンと同様に酸化するため、カロチンと脂質が共存する系でのカロチンの酸化は複雑な共酸化反応になると考えられる。これまでの脂質の酸化に関する研究では、酸化生成物の同定などにより種々の反応機構が推定されている。しかし、これまでの速度論モデルでは、極度に簡略化された logistic 式が提案されているに過ぎず、このようなモデルでは適用範囲が限られるという問題がある。また、脂質とカロチンの共酸化に関する研究についても、開始剤添加条件下で若干行われてはいるものの、反応機構の検討までには至っていない。

本章では、脂質溶媒としてオレイン酸を取り上げ、まずオレイン酸の自動酸化実験を種々の温度条件下で行い、オレイン酸濃度が時間の経過に伴いほぼ単調に減少していること、また、過酸化物濃度は徐々に増加し、極大値をとった後減少していること、そして、溶存酸素濃度は反応ガスの吹き込みと共に迅速に増加し最大値をとり、その後酸化の進行とともに減少し、反応終了時まで低い値となっていることを明らかにした。得られた実験結果に基づき反応機構を検討することにより、一般的なラジカル連鎖反応機構に加え、二つの過酸化物の分解による二次的な開始反応と二次生成物の関与する反応を考慮したオレイン酸の自動酸化速度論モデルを構築した。本モデルは、実験で得られたオレイン酸濃度の減少挙動ならびに過酸化物濃度の極大値を持つ挙動、溶存酸素濃度の減少挙動を良好に表現することができた。

次に、このオレイン酸を溶媒としてカロチンの自動酸化実験を行い、カロチンの酸化速度に及ぼす温度、供給ガス中の酸素濃度、溶媒の影響を明らかにした。そして、得られた本系での実験結果と第2章の n -デカン中での結果を比較したところ、オレイン酸中でのカロチンの酸化速度はデカン中よりも大きいこと、オレイン酸中での溶存酸素濃度の漸近一定値はデカン中よりも若干低くなっていることが分かった。これより、オレイン酸とデカン中でのカロチン酸化速度の違いは、溶存酸素濃度の違いによるものではないと考えられる。また、本実験期間中オレイン酸濃度はほとんど減少していなかったが、両溶媒の違いは溶媒自身が不活性であるか酸化するかであり、オレイン酸の酸化によってカロチンの酸化が促進された可能性が高いといえる。そこで、カロチンの自動酸化ならびにオレイン酸の自動酸化の初期段階の反応に加え、オレイン酸とカロチンの交差反応を考慮した共酸化モデルを構築した。本モデルは、種々の温度および酸素濃度条件下におけるオレイン酸中でのカロチンの酸化挙動を良好に表現することができた。また、本モデルを用いて反応溶液中のオレイン酸組成を変化させた条件下でのカロチンの酸化挙動のシミュレートしたところ、モデルの適用性が示された。

第4章 抗酸化剤存在下における不活性有機溶媒中での β -カロチンの酸化速度論

抗酸化剤添加の影響を検討した研究については、大半が食用油などの脂質を対象としたものであるため、抗酸化

剤存在下でのカロチン酸化反応機構はいまだ明らかにはなっていないのが現状である。また、速度論的な解析についても、抗酸化剤添加により酸化が緩やかとなる期間やその期間中での酸化速度によって酸化抑制能を評価するものが報告されているだけであり、反応機構に基づく速度論モデルは見当たらない。

本章では、抗酸化剤 α -トコフェロール存在下で β -カロチンの自動酸化実験を不活性な n -デカンを溶媒として行い、酸化速度に及ぼす初期抗酸化剤濃度、温度、供給ガス中の酸素濃度の影響について明らかにした。そして、抗酸化剤を添加した場合のカロチン濃度は、始め緩やかに減少した後、添加しない場合と同様に急激に減少していること、抗酸化剤であるトコフェロール濃度は反応開始後から単調に減少しており、トコフェロールが消費された後に、カロチン濃度の急激な減少が起こっていることを明らかにした。これより、トコフェロールが存在している間はカロチンの酸化が抑制されるが、この間もカロチン濃度は緩やかに減少していることから、何らかの反応によりカロチンが消費されていると考えられる。これを踏まえて反応機構を検討することにより、カロチンの自動酸化に加え、トコフェロールによる抗酸化反応、そして、トコフェロールの自動酸化とトコフェロール過酸化物の関与する反応、トコフェロールとカロチンのラジカル交換反応を考慮した抗酸化剤存在下でのカロチンの酸化モデルを構築した。本モデルは、酸化抑制期間中でのカロチン濃度の緩やかな減少挙動やトコフェロール濃度の単調な減少挙動、そしてカロチン酸化速度に及ぼす初期抗酸化剤濃度、温度、酸素濃度の影響を表現することができた。

第5章 抗酸化剤存在下における脂質溶媒中での β -カロチンの酸化速度論

これまでの脂質、カロチン、抗酸化剤が共存する系での酸化に関する研究では、脂質酸化防止のためにカロチンと抗酸化剤を共に添加し、脂質酸化の抑制効果を検討しているものが存在する程度である。従って、実用系でのカロチン酸化反応機構は明らかではなく、酸化挙動を表現できる速度論モデルも報告されていない。

本章では、抗酸化剤 α -トコフェロール存在下で脂質オレイン酸中での β -カロチンの自動酸化実験を行い、酸化速度に及ぼす初期抗酸化剤濃度、温度、供給ガス中の酸素濃度の影響について明らかにした。得られた実験結果を3章のオレイン酸中で抗酸化剤を添加しない系および4章の n -デカンを溶媒として抗酸化剤を添加した系での結果と比較したところ、トコフェロールがカロチンの酸化を抑制するだけでなく、オレイン酸の酸化も抑制している可能性があることが示唆された。また、溶存酸素濃度は、時間の経過と共に減少するが、ゼロ近くまでは至らなかったことから、溶媒であるオレイン酸の自動酸化が初期段階よりは進行しているものの、二次生成物以降の反応が生じるには至っていないと考えられた。そこで、得られた結果に基づいて反応機構の検討を行い、第2-4章で考えた機構に、さらにトコフェロールによるオレイン酸の酸化抑制とオレイン酸の自動酸化の成長、停止、二次的な開始反応とを考慮した本系での新たな速度論モデルを構築した。本モデルは、抗酸化剤添加によりカロチンの消費が抑制される様子や溶存酸素濃度の減少挙動、そして酸化速度に及ぼす初期抗酸化剤濃度、温度、酸素濃度の影響を表現することができた。また、本モデルを用いて実際の保存環境である室温、空气中を想定し、カロチンの酸化挙動のシミュレーションを行い、抗酸化剤の酸化抑制効果を定量的に評価した。

これまで、実用系でのカロチンの酸化挙動を定量的に予測することが不可能であったため、食品添加物としてのカロチンの品質保持を目的とした酸化防止のためには、抗酸化剤が大過剰に添加されてきた。しかし、本モデルを用いることにより、保存環境や保存期間に応じた必要最小限の抗酸化剤添加濃度の決定が可能になると考えられる。

第6章 総括

前章までの内容を各章ごとにまとめ、本論文を総括した。

論文審査結果の要旨

疾病予防の生理活性を有する β -カロチンは、食品添加物としての利用が期待されている。しかし、カロチンは容易に酸化され、生理活性を失ってしまうため、その酸化防止が重要となる。現在、酸化防止の方法として抗酸化剤添加法が用いられているが、添加条件の決定は試行錯誤的に行われているに過ぎない。また、脂溶性のカロチンを食品に添加する場合、脂質に溶かした形で多用されるが、この脂質も酸化するため、抗酸化剤、脂質が共存する実用系でのカロチン酸化は非常に複雑であり、反応機構の解明には至っていない。

著者は、実用系におけるカロチンの酸化では、カロチンの自動酸化、脂質とカロチンの共酸化、ならびに抗酸化剤による酸化抑制が併発していると考え、各系における詳細な反応機構を実験と理論の両面から解明すると共に、これらの機構を融合させることで、実用系でのカロチンの酸化速度を定量的に表現可能な速度論モデルを構築し、酸化防止における抗酸化剤の役割を定量的に評価した。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全編6章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では、不活性溶媒であるn-デカン中においてカロチンの酸化実験を行い、カロチンの自動酸化反応機構を解明し、この機構に基づく速度論モデルを構築している。このモデルは、種々の温度ならびに酸素濃度条件下でのカロチン濃度の減少を定量的に表現できると共に、異なる有機溶媒中、低温条件下での長期間に亘る既往の酸化実験データをシミュレートすることも可能であった。

第3章では、まず、脂質溶媒として用いるオレイン酸を基質として同様の酸化実験を行い、種々の条件下でのオレイン酸溶媒の酸化挙動を明らかにすると共に、カロチンとオレイン酸の反応性の違いを考慮した速度論モデルを構築している。次に、このオレイン酸を溶媒とした系でカロチンの酸化実験を行い、溶媒自身の酸化に伴うカロチンの共酸化反応機構を解明すると共に、種々の条件下でのカロチン酸化挙動を表現可能なモデルを提示している。

第4章では、不活性溶媒中において、抗酸化剤 α -トコフェロールを添加した条件下でカロチンの酸化実験を行い、抗酸化剤による酸化抑制や抗酸化剤自身の酸化が生じていることを明らかにすると共に、これらの反応機構を考慮した速度論モデルを構築した。このモデルは、抗酸化剤添加によってカロチン酸化が抑制される期間を定量的に表現した。

第5章では、第2-4章で明らかにした反応機構を融合することにより、脂質と抗酸化剤が共存する実用系でのカロチンの酸化反応速度論モデルを構築している。また、このモデルを用いて、実際の保存環境である常温・空気雰囲気下におけるカロチン濃度の経時変化をシミュレートし、抗酸化剤の酸化抑制効果を定量的に評価した。

第6章は、本論文の総括である。

以上要するに本論文は、実用系での β -カロチンの酸化反応機構を解明し、その酸化速度を定量的に表現可能な速度論モデルを構築することにより、保存環境に応じた最適な抗酸化剤添加量の決定を可能としたものであり、化学工学ならびに食品工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。